

Ternary tin zinc alloy, electroplating solutions and galvanic method for producing ternary tin zinc alloy coatings

Patent number: DE10045991
Publication date: 2002-04-04
Inventor: LEYENDECKER KLAUS [DE]; WIRTH GUENTER [DE];
REISMUELLER KLAUS [DE]; DUMKE STEFFEN
PETER [DE]
Applicant: DEGUSSA GALVANOTECHNIK GMBH [DE]
Classification:
- **International:** C22C13/00; C22C18/00; C25D3/60
- **European:** C22C13/00; C22C18/00; C25D3/56C; C25D3/60
Application number: DE20001045991 20000916
Priority number(s): DE20001045991 20000916

Also published as:



WO0222913 (A3)
WO0222913 (A2)
US2004091385 (A1)

Abstract of DE10045991

The invention relates to ternary tin zinc alloy coatings 30 - 65 wt. % tin, 30 - 65 wt. % zinc and 0.1 - 15 wt. % metal from the following group as a third alloy component; iron, cobalt, nickel. Correspondingly, alloy coatings can be produced by means of electrolytic deposition from aqueous galvanic electroplating solutions which contain the components of the alloy in a dissolved form. The alloy coatings are characterised in that they have a particularly high resistance to corrosion and are particularly suitable as anti-corrosion protective coatings on iron-based materials.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 45 991 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 22 C 13/00
C 22 C 18/00
C 25 D 3/60

⑦① Aktenzeichen: 100 45 991.9
⑦② Anmeldetag: 16. 9. 2000
⑦③ Offenlegungstag: 4. 4. 2002

DE 100 45 991 A 1

⑦① **Anmelder:**
Degussa Galvanotechnik GmbH, 73525 Schwäbisch
Gmünd, DE

⑦② **Erfinder:**
Leyendecker, Klaus, Dr., 73568 Durlangen, DE;
Wirth, Günter, 73560 Böbingen, DE; Reißmüller,
Klaus, 73565 Spraitbach, DE; Dumke, Steffen Peter,
73072 Donzdorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Ternäre Zinn-Zink-Legierungen, galvanische Bäder und galvanisches Verfahren zur Erzeugung von ternären Zinn-Zink-Legierungsschichten

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ternäre Zinn-Zink-Legierungen der Zusammensetzung 30 bis 65 Gew.-% Zinn, 30 bis 65 Gew.-% Zink und 0,1 bis 15 Gew.-% eines Metalls aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel als dritte Legierungskomponente.
Entsprechende Legierungsschichten können durch elektrolytische Abscheidung aus wäßrigen galvanischen Elektrolytbädern, die die Legierungskomponenten in gelöster Form enthalten, erzeugt werden.
Die Legierungsschichten zeichnen sich durch eine besonders hohe Korrosionsfestigkeit aus und eignen sich daher insbesondere als Korrosionsschutzschichten auf Eisenwerkstoffen.

DE 100 45 991 A 1

- [0001] Die Erfindung betrifft neue, ternäre Zinn-Zink-Legierungen bestimmter Zusammensetzung, die als dritte Legierungskomponente ein Metall aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel enthalten. Die Erfindung betrifft weiterhin galvanische Elektrolytbäder und ein galvanisches Verfahren zur Erzeugung von derartigen ternären Zinn-Zink-Legierungsschichten sowie deren Verwendung als Korrosionsschutzschichten oder dekorative Schichten.
- [0002] Es ist bekannt, daß Eisenwerkstoffe durch Beschichtungen mit Zink und anschließender Passivierung, etwa durch eine Chromatierung (auf Basis Cr^{6+}) oder Chromitierung (auf Basis Cr^{3+}), die durch eine gelbe, blaue, schwarze oder olivgrüne Färbung der Oberfläche erkennbar ist, vor Korrosion geschützt werden können. Mit diesen Maßnahmen können Schutzzeiten bei der Salznebelprüfung (DIN 50021-SS) von 200 bis 600 Stunden bis zum ersten Auftreten von Rotrost erreicht werden ("Korrosionsschutz durch Beschichtungen und Überzüge", D. Grimme und J. Krüger, Weka-Fachverlag für technische Führungskräfte, Augsburg).
- [0003] Höhere Anforderungen, etwa eine Beständigkeit bei der Salznebelprüfung bis zum ersten Auftreten von Rotrost von bis zu 1000 Stunden, können durch Beschichtung mit Zinklegierungen, die Nickel, Kobalt oder Eisen als Legierungskomponente enthalten, und anschließender Chromatierung erfüllt werden. Der Anteil der Legierungselemente kann von unter 1 Gew.-%, zum Beispiel 0,4–0,6 Gew.-% Fe im System ZnFe, bis zu 15 Gew.-%, zum Beispiel 12–15 Gew.-% Ni im System ZnNi, betragen ("Zinklegierungsverfahren: Eigenschaften und Anwendungen in der Technik", Dr. A. Jimenez, B. Kerle und H. Schmidt, Galvanotechnik, 89 (1998), 4).
- [0004] Zinn-Zink-Legierungsschichten können ebenfalls als Korrosionsschutzschichten für Eisen eingesetzt werden. In der Salznebelprüfung werden mit chromatierten SnZn-Schichten Werte von bis zu 1000 Stunden bis zum ersten Auftreten von Rotrost erreicht. Die günstigste Legierungszusammensetzung beträgt 70 Gew.-% Sn und 30 Gew.-% Zn. Als Nachteil wird die geringe Härte von SnZn-Schichten von nur etwa 50 HV gesehen ("Tin-Zinc-Plating", E. Budmann und D. Stevens, Trans IMF, 76 (1998), 3).
- [0005] Die Beobachtung der Entwicklungen auf dem Gebiet des Korrosionsschutzes von Eisenwerkstoffen, etwa in der Automobilindustrie, läßt erkennen, daß zukünftig höhere Anforderungen an Korrosionsschutzsysteme gestellt werden, die mit den bekannten Verfahren nicht erfüllt werden können. Derartige erhöhte Anforderungen an die Beständigkeiten bei der Salznebelprüfung können bei über 3000 Stunden liegen. Darüberhinaus sollten solche Korrosionsschutzschichten eine möglichst hohe Härte besitzen, gegen Abrieb beständig sein und insbesondere möglichst auch lötbar sein.
- [0006] Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue Legierungssysteme mit besonders hoher Korrosionsbeständigkeit aufzufinden und galvanische Elektrolyte zur Abscheidung dieser Legierungen zur Verfügung zu stellen, die bezüglich der Korrosionsschutzwirkung die zukünftigen Anforderungen erfüllen.
- [0007] Es wurde nun gefunden, daß ternäre Zinn-Zink-Legierungen, die aus 30 bis 65 Gew.-% Zinn, 30 bis 65 Gew.-% Zink und 0,1 bis 15 Gew.-% eines Metalls aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel als dritte Legierungskomponente bestehen, diese Anforderungen vorzüglich erfüllen.
- [0008] Gegenstand der Erfindung sind somit ternäre Zinn-Zink-Legierungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aus 30 bis 65 Gew.-% Zinn, 30 bis 65 Gew.-% Zink und 0,1 bis 15 Gew.-% eines Metalls aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel als dritte Legierungskomponente bestehen.
- [0009] Die erfindungsgemäßen ternären Zinn-Zink-Legierungen enthalten vorzugsweise Kobalt als dritte Legierungskomponente.
- [0010] Erfindungsgemäße Zinn-Zink-Kobalt-Legierungen bestehen bevorzugt aus 40 bis 55 Gew.-% Zinn, 45 bis 55 Gew.-% Zink und 0,1 bis 5 Gew.-% Kobalt. Erfindungsgemäße Zinn-Zink-Nickel-Legierungen bestehen bevorzugt aus 35 bis 50 Gew.-% Zinn, 50 bis 65 Gew.-% Zink und 0,1 bis 5 Gew.-% Nickel. Erfindungsgemäße Zinn-Zink-Eisen-Legierungen bestehen bevorzugt aus 40 bis 55 Gew.-% Zinn, 40 bis 60 Gew.-% Zink und 1 bis 8 Gew.-% Eisen.
- [0011] Die erfindungsgemäßen ternären Zinn-Zink-Legierungen können schmelz- oder pulvermetallurgisch aus den Einzelkomponenten hergestellt werden.
- [0012] Bevorzugt, insbesondere im Hinblick auf typische Anwendungen, ist deren Herstellung auf galvanischem Wege, nämlich durch elektrolytische Abscheidung aus wäßrigen galvanischen Elektrolytbädern, die die Legierungskomponenten in gelöster Form enthalten. Die ternären Zinn-Zink-Legierungen können aus alkalischen, neutralen oder schwach sauren, galvanischen Elektrolytbädern auf Substraten abgeschieden werden. Unter einem alkalischen Elektrolyten wird hier ein Elektrolyt mit einem pH-Wert größer 10 verstanden. Als neutraler Elektrolyt gilt ein Elektrolyt mit einem pH-Wert von 6–10. Unter einem schwach sauren Elektrolyten wird ein Elektrolyt mit einem pH-Wert von 3–6 verstanden.
- [0013] Die Legierungskomponenten werden dem wäßrigen Elektrolytbad in Form ihrer im jeweiligen Medium löslichen, ionogenen Verbindungen zugefügt. Zinn wird vorzugsweise als Sulfat, Chlorid, Sulfonat, Oxalat oder in Form von Natrium- oder Kaliumstannat eingesetzt. Zink wird vorzugsweise als Sulfat, Chlorid, Hydroxid, Sulfonat oder Oxid zugefügt. Die als dritte Legierungskomponente fungierenden Elemente Eisen, Kobalt, Nickel werden vorzugsweise jeweils als Sulfat, Chlorid, Hydroxid oder Carbonat zugegeben.
- [0014] Die erfindungsgemäßen galvanischen Elektrolyte zur Erzeugung von ternären Zinn-Zink-Legierungsschichten können weiterhin in der Galvanotechnik übliche und bekannte Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. Es können dies sein zur pH-Wert-Einstellung Alkalien, wie etwa Natrium-, Kalium- oder Ammoniumhydroxid, oder anorganische Säuren, wie etwa Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure; Alkalisalze dieser Säuren als Puffer- und/oder Leitsalze; organische Säuren, wie Hydroxycarbonsäuren und/oder deren Salze, beispielsweise Citronensäure; Komplexbildner, wie zum Beispiel EDTA, Netzmittel, Glanzbildner etc. Dem Fachmann sind die Kriterien für die qualitative und quantitative Auswahl derartiger Zusatz- und Hilfsstoffe und deren Funktion in galvanischen Bädern geläufig.
- [0015] Das Verhältnis der Metalle in der galvanisch abgeschiedenen Legierungsschicht kann in bekannter Weise durch das Verhältnis der Metalle in der Badzusammensetzung, durch Art und Menge der weiteren Badkomponenten und durch die Abscheidungsparameter beeinflusst werden.
- [0016] Zur elektrolytischen Abscheidung der erfindungsgemäßen ternären Zinn-Zink-Legierungen wird das zu be-

schichtende Substrat, beispielsweise ein vor Korrosion zu schützendes Bauteil aus einem Eisenwerkstoff, in ein entsprechendes, galvanisches Bad eingetaucht und als Kathode beschaltet. Als Gegenelektroden können Anoden aus unlöslichen oder, vorzugsweise bei neutralen oder schwach sauren Elektrolyten, löslichen Materialien eingesetzt werden. Unlösliche Anoden bestehen in der Regel aus Graphit oder platinisiertem Titan. Lösliche Anoden bestehen zweckmäßigerweise aus den Metallen der abzuschcheidenden Legierungsschicht, vorzugsweise in der gewünschten Zusammensetzung. [0017] Als Rahmenbedingungen für die Abscheidung der ternären Zinn-Zink-Legierungen aus den erfindungsgemäßen Elektrolyten können eine Temperatur von etwa 20–70°C und eine Stromdichte von etwa 0,1–5 A/dm² angesehen werden, wobei sich Abscheidengeschwindigkeiten von etwa 0,05–1 µm/Minute ergeben.

[0018] Ein erfindungsgemäßer, alkalischer Elektrolyt kann folgende typische Rahmenzusammensetzung aufweisen:

10–50 g/l Zinn als Sulfat, Chlorid, Natrium- oder Kaliumstannat

1–10 g/l Zink als Sulfat, Chlorid, Hydroxid oder Oxid

0,1–10 g/l Kobalt, Nickel oder Eisen als Sulfat

1–20 g/l Kalium- oder Natriumhydroxid

10–200 g/l Komplexbildner

0,1–10 g/l Netzmittel

0,1–5 g/l Glanzbildner.

[0019] Die galvanische Abscheidung der Legierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 40–70°C bei Stromdichten von 1–5 A/dm² mit Abscheidengeschwindigkeiten von 0,15–0,3 µm/Minute. Als Anoden können Graphit oder platinisiertes Titan eingesetzt werden.

[0020] Als Komplexbildner können organische Säuren und deren Salze, Phosphonsäuren, Phosphonate, Glukonate, Glukoheptonsäuren, Glukoheptonate und Ethylendiamintetraessigsäure eingesetzt werden. Als Netzmittel und Glanzbildner können in den entsprechenden Medien beständige Tenside, mehrwertige Alkohole und Betaine verwendet werden.

[0021] Durch Änderung des Verhältnisses der einzelnen Komponenten im Bad kann die Legierungszusammensetzung der Schicht variiert werden. So bewirkt eine Erhöhung des Hydroxidgehaltes eine Verringerung des Zinngehaltes und eine entsprechende Erhöhung der beiden anderen Metalle in der Schicht. Eine Erhöhung der Menge an Komplexbildner bewirkt eine Verringerung des Zinkgehaltes und eine Erhöhung des Zinnanteiles in der Schicht. Auf das dritte Legierungsmetall haben diese Änderungen praktisch keinen Einfluß.

[0022] Ein erfindungsgemäßer neutraler Elektrolyt kann folgende typische Rahmenzusammensetzung aufweisen:

10–40 g/l Zinn als Sulfat, Natrium- oder Kaliumstannat

0,5–10 g/l Zink als Sulfat, Chlorid, Hydroxid oder Oxid

0,1–10 g/l Kobalt, Nickel oder Eisen als Sulfat, Chlorid, Hydroxid oder Oxid

50–200 g/l Tetranatriumpyrophosphat

1–20 g/l Kalium- oder Natriumhydroxid

10–200 g/l Komplexbildner

0,1–10 g/l Netzmittel

0,1–5 g/l Glanzbildner.

[0023] Die galvanische Abscheidung der Legierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 40–70°C bei Stromdichten von 0,5–3 A/dm² mit Abscheidengeschwindigkeiten von 0,05–0,3 µm/Minute. Als Anoden können Graphit oder platinisiertes Titan eingesetzt werden. Der Einsatz von löslichen Anoden ist ebenfalls möglich.

[0024] Das Verhältnis der Legierungszusammensetzung kann durch Variation der Beschichtungsparameter variiert werden.

[0025] Ein erfindungsgemäßer, schwach saurer Elektrolyt kann folgende typische Rahmenzusammensetzung aufweisen:

1–10 g/l Zinn als Sulfat oder Chlorid

1–10 g/l Zink als Sulfat, Chlorid, Hydroxid oder Oxid

1–20 g/l Kobalt, Nickel oder Eisen als Sulfat, Chlorid, Hydroxid oder Carbonat

5–200 g/l Carbonsäuresalz

5–50 g/l Puffersubstanz

1–30 g/l Natriumchlorid

1–20 g/l Netzmittel

0,1–5 g/l Glanzbildner.

[0026] Die galvanische Abscheidung der Legierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 20–70°C bei Stromdichten von 0,5–5 A/dm² mit Abscheidengeschwindigkeiten von 0,1–1 µm/Minute. Als Anoden können Graphit oder platinisiertes Titan eingesetzt werden. Der Einsatz von löslichen Anoden ist ebenfalls möglich. Als Puffersubstanz kann beispielsweise Borsäure eingesetzt werden.

[0027] Das Verhältnis der Legierungszusammensetzung kann durch Änderung der Beschichtungsparameter (Ansatzmenge der Komponenten, Arbeitsparameter) eingestellt werden. So bewirkt etwa eine Erhöhung der Stromdichte eine Erhöhung der Legierungsanteile an Zink und Nickel, Kobalt oder Eisen und eine Verringerung des Anteils von Zinn. Die Variation der Temperatur im angegebenen Bereich hat nur unwesentliche Änderungen der Legierungszusammensetzung der Schicht zur Folge.

[0028] Die erfindungsgemäßen ternären Zinn-Zink-Legierungen besitzen sehr vorteilhafte Materialeigenschaften, auf-

grund derer sie sowohl als eigenständiger Werkstoff, als auch insbesondere in Form von Beschichtungen auf Substraten in unterschiedlicher Weise eingesetzt werden können.

[0029] Generell weisen die ternären Zinn-Zink-Legierungen eine besonders hohe Korrosionsbeständigkeit auf, die bei den SnZnNi- und SnZnCo-Systemen am stärksten ausgeprägt sind. Daher eignen sich diese Legierungen besonders als Korrosionsschutzschichten auf Eisenwerkstoffen. Die entsprechenden galvanischen Elektrolyte können demnach bevorzugt zur Erzeugung von Korrosionsschutzschichten auf Eisenwerkstoffen eingesetzt werden. So erreichen damit beschichtete Eisenbleche in Kombination mit der üblichen Passivierung durch Chromatierung oder Chromitierung ohne weiteres eine Beständigkeit gegen das Auftreten von Rotrost von über 3000 Stunden.

[0030] Weitere vorteilhafte Eigenschaften können durch die Wahl des jeweiligen dritten Legierungselementes gesteuert werden. Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen ternären Zinn-Zink-Legierungsschichten können je nach Wahl des dritten Legierungselementes optimiert werden. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über das bevorzugte, dritte Legierungselement, wenn entweder gute Korrosionsbeständigkeit, Härte, Abrieb oder Lötbarkeit gewünscht sind.

Tabelle 1

	Korrosion	Härte	Abrieb	Lötbarkeit
SnZnNi	+	-	+	-
SnZnFe	-	+	-	+
SnZnCo	+	+	-	+

[0031] Unter den drei Legierungssystemen erreichen die SnZnFe- und SnZnCo-Legierungsschichten die höchsten Härtewerte. Die größte Abriebfestigkeit zeigen SnZnNi-Schichten. Derartige Legierungsschichten können daher vorteilhaft als Verschleißschutzschichten bei mechanischer Beanspruchung eingesetzt werden. SnZnFe- und SnZnCo-Schichten lassen sich besonders gut löten und eignen sich daher vorzüglich in der Elektronik als lötbare Schichten und als Kontaktoberflächen. Tabelle 2 zeigt für beispielhaft ausgewählte Legierungssysteme die entsprechenden Daten.

Tabelle 2

Schicht	SnZnNi	SnZnFe	SnZnCo
Zusammensetzung	Sn 44 % Zn 56 % Ni 0,2 %	Sn 52 % Zn 44 % Fe 4 %	Sn 46 % Zn 51 % Co 3 %
Härte (HV 0,025)	50	165	179
Abrieb (mg Gewichtsverlust / 1000 Hiebe nach Bosch-Weinmann)	4,9	9,1	7,2
Lötbarkeit (ZCT in sek)	0,3 - 0,4	0,8 - 1,2	0,3 - 0,6

[0032] Neben diesen funktional geprägten Einsatzgebieten können die erfindungsgemäßen, ternären Zinn-Zink-Legierungen auch als dekorative Endschichten verwendet werden. So weisen die drei Legierungssysteme, je nach Wahl des dritten Legierungselementes, interessante und ansprechende, im Blaubereich liegende Farbstellungen auf.

Beispiel 1

[0033] Ein alkalischer Elektrolyt zur Abscheidung einer Legierung, bestehend aus 45 Gew.-% Sn, 52 Gew.-% Zn und 3 Gew.-% Kobalt hat folgende Zusammensetzung:

- 30 g/l Zinn als Natriumstannat
- 2,4 g/l Zink als Zinkoxid
- 1 g/l Kobalt als Kobaltsulfat
- 8 g/l Kaliumhydroxid
- 50 g/l Natriumcitrat
- 100 ml/l Natriumphosphonat
- 2,5 ml/l anionisches Tensid
- 1 g/l Butindiol. —

[0034] Es stellt sich ein pH-Wert von 11 ein. Die oben genannte Schichtzusammensetzung kann mit diesem Elektrolyten bei einer Temperatur von 60°C und Stromdichten von 1–2 A/dm² erzielt werden. In diesem Fall werden pro Minute etwa 0,2 µm Legierungsschicht aufgebaut. Die Dichte der Legierungsschicht beträgt 7,27 g/cm³.

[0035] Eine Beschichtung von Eisenblechen mit dieser Legierung in einer Dicke von 8 µm mit Chromatierung (Basis Cr⁶⁺) zeigte folgende Beständigkeit in der Salznebelprüfung nach DIN 50021-SS:

Erstes Auftreten von Weißrost in der Zeitperiode 1800 – 3000 Stunden.

Nach 3000 Stunden wurde die Prüfung abgebrochen, da bis 3000 Stunden kein Rotrost aufgetreten ist.

Beispiel 2

[0036] Ein neutraler Elektrolyt zur Abscheidung einer Legierung, bestehend aus 48 Gew.-% Sn, 49 Gew.-% Zn und 3 Gew.-% Kobalt hat folgende Zusammensetzung:

25 g/l Zinn als Zinnsulfat
2,4 g/l Zink als Zinkoxid
1 g/l Kobalt als Kobaltsulfat
130 g/l Tetranatriumpyrophosphat
2,5 ml/l anionisches Tensid
1 g/l Butindiol.

[0037] Es stellt sich ein pH-Wert von 8,5 ein. Die oben genannte Schichtzusammensetzung kann mit diesem Elektrolyten bei einer Temperatur von 60°C und Stromdichten von 0,5–1 A/dm² erzielt werden. Pro Minute werden 0,15 µm Schicht aufgebaut. Die Dichte der Legierungsschicht beträgt 7,27 g/cm³.

Beispiel 3

[0038] Ein schwach saurer Elektrolyt zur Abscheidung einer Legierung, bestehend aus 49,2 Gew.-% Sn, 50,5 Gew.-% Zn und 0,3 Gew.-% Nickel hat folgende Zusammensetzung:

5 g/l Zinn als Zinnsulfat
6,8 g/l Zink als Zinksulfat
12 g/l Nickel als Nickelsulfat
80 g/l Natriumcitrat
25 g/l Borsäure
10 ml/l anionisches Tensid
1 ml/l Beta-Naphtholethoxylat.

[0039] Es stellt sich ein pH-Wert von 4,5 ein. Die oben genannte Schichtzusammensetzung kann mit diesem Elektrolyten bei einer Temperatur von 40°C und Stromdichten von 1,5 A/dm² erzielt werden. In diesem Fall werden pro Minute etwa 0,4 µm Legierungsschicht aufgebaut. Die Dichte der Legierungsschicht beträgt 7,2 g/cm³.

Beispiel 4

[0040] Ein schwach saurer Elektrolyt zur Abscheidung einer Legierung, bestehend aus 52 Gew.-% Sn, 44 Gew.-% Zn und 4 Gew.-% Eisen hat folgende Zusammensetzung:

5 g/l Zinn als Zinnsulfat
6,8 g/l Zink als Zinksulfat
10 g/l Eisen als Eisensulfat
80 g/l Natriumcitrat
25 g/l Borsäure
10 ml/l anionisches Tensid
1 ml/l Beta-Naphtholethoxylat.

[0041] Es stellt sich ein pH-Wert von 4,4 ein. Die oben genannte Schichtzusammensetzung kann mit diesem Elektrolyten bei einer Temperatur von 40°C und Stromdichten von 1,5 A/dm² erzielt werden. In diesem Fall werden pro Minute etwa 0,4 µm Legierungsschicht aufgebaut. Die Dichte der Legierungsschicht beträgt 7,25 g/cm³.

Patentansprüche

1. Ternäre Zinn-Zink-Legierungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus 30 bis 65 Gew.-% Zinn, 30 bis 65 Gew.-% Zink und 0,1 bis 15 Gew.-% eines Metalls aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel als dritte Legierungskomponente bestehen.
2. Ternäre Zinn-Zink-Legierungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus 40 bis 55 Gew.-% Zinn, 45 bis 55 Gew.-% Zink und 1 bis 5 Gew.-% Kobalt bestehen.
3. Ternäre Zinn-Zink-Legierungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus 35 bis 50 Gew.-% Zinn, 50 bis 65 Gew.-% Zink und 0,1 bis 5 Gew.-% Nickel bestehen.
4. Ternäre Zinn-Zink-Legierungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus 40 bis 55 Gew.-% Zinn,

40 bis 60 Gew.-% Zink und 1 bis 8 Gew.-% Eisen bestehen.

5. Alkalische, neutrale oder schwach saure, galvanische Elektrolytbäder, enthaltend die Legierungskomponenten in gelöster Form und gegebenenfalls weitere, übliche Zusatz- und Hilfsstoffe, zur galvanischen Erzeugung von Legierungsschichten aus ternären Zinn-Zink-Legierungen, gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

6. Verfahren zur Herstellung von Legierungsschichten aus ternären Zinn-Zink-Legierungen, gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man diese aus einem alkalischen, neutralen oder schwach sauren, galvanischen Elektrolytbad, enthaltend die Legierungskomponenten in gelöster Form und gegebenenfalls weitere, übliche Zusatz- und Hilfsstoffe, elektrolytisch abscheidet.

7. Verwendung galvanisch erzeugter Legierungsschichten aus ternären Zinn-Zink-Legierungen, gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als Korrosionsschutzschichten.

8. Verwendung galvanisch erzeugter Legierungsschichten aus ternären Zinn-Zink-Legierungen, gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 mit einer nachfolgenden Passivierung als Korrosionsschutzschichten auf Eisenwerkstoffen.

9. Verwendung galvanisch erzeugter Legierungsschichten aus ternären Zinn-Zink-Legierungen, gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als lötbare Schichten.

10. Verwendung galvanisch erzeugter Legierungsschichten aus ternären Zinn-Zink-Legierungen, gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als dekorative Endschichten.